

AROMATIC POLYCARBONATE-BASED FLAME RETARDANT RESIN COMPOSITION

Publication number: JP2004010825

Publication date: 2004-01-15 -

Inventor: MIYAMOTO AKIRA

Applicant: ASAHI CHEMICAL CORP

Classification:

- **International:** C08K7/00; C08K9/06; C08L69/00; C08K7/00;
C08K9/00; C08L69/00; (IPC1-7): C08L69/00; C08K7/00;
C08K9/06; C08L27/12; C08L69/00; C08L101/00

- **European:**

Application number: JP20020168704 20020610

Priority number(s): JP20020168704 20020610

Report a data error here

Abstract of JP2004010825

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an aromatic polycarbonate-based resin composition excellent in flame retardant property, especially excellent in drip resistance of a burnt material without using a bromine-based flame retardant or phosphorus-based flame retardant while maintaining mechanical physical properties held by the aromatic polycarbonate.

SOLUTION: This flame retardant aromatic polycarbonate-based resin composition contains (A) 100 pts. wt. aromatic polycarbonate, (B) 0-40 pt. wt. thermoplastic resin except for the aromatic polycarbonate, (C) 0.01-1 pt. wt. inorganic compound particles, (D) 0.0001-1 pt. wt. at least 1 kind of a metal salt selected from alkali metal salts and alkaline earth metal salts and (E) 0.01-1 pt. wt. fluoropolymer, and the inorganic compound particles (C) are any of needle-shaped inorganic compound particles, plate-shaped inorganic particles or branch-shaped structure-containing inorganic compound particles.

COPYRIGHT: (C)2004,JPO

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-10825

(P2004-10825A)

(43) 公開日 平成16年1月15日 (2004.1.15)

(51) Int. Cl.⁷

C08L 69/00

C08K 7/00

C08K 9/06

//C08L 69/00

C08L 101:00

F I

C08L 69/00

C08K 7/00

C08K 9/06

C08L 69/00

C08L 101:00

テーマコード (参考)

4 J 002

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 24 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願2002-168704 (P2002-168704)

(22) 出願日

平成14年6月10日 (2002.6.10)

(71) 出願人 000000033

旭化成株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72) 発明者 宮本 朗

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

旭化成株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 芳香族ポリカーボネート系難燃樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 臭素系難燃剤やリン系難燃剤を用いることなく、芳香族ポリカーボネートが有する機械的物性を維持しつつ、難燃性、とりわけ燃焼物の耐ドリップ性が優れた芳香族ポリカーボネート系樹脂組成物の提供。

【解決手段】 芳香族ポリカーボネート (A) 100重量部、芳香族ポリカーボネートを除く熱可塑性樹脂 (B) 0～40重量部、無機化合物粒子 (C) 0.01～1重量部、アルカリ金属塩およびアルカリ土類金属塩から選ばれる少なくとも1種の金属塩 (D) 0.0001～1重量部、フルオロポリマー (E) 0.01～1重量部を含み、該無機化合物粒子 (C) が、針状無機化合物粒子、板状無機化合物粒子、分岐構造含有無機化合物粒子のいずれかであることを特徴とする難燃性の芳香族ポリカーボネート系樹脂組成物。

【選択図】 選択図なし。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

芳香族ポリカーボネート (A) 100 重量部、芳香族ポリカーボネートを除く熱可塑性樹脂 (B) 0～40 重量部、無機化合物粒子 (C) 0.01～1 重量部、アルカリ金属塩およびアルカリ土類金属塩から選ばれる少なくとも 1 種の金属塩 (D) 0.0001～1 重量部、フルオロポリマー (E) 0.01～1 重量部を含み、該無機化合物粒子 (C) が、針状無機化合物粒子、板状無機化合物粒子、分岐構造含有無機化合物粒子のいずれかであることを特徴とする難燃性の芳香族ポリカーボネート系樹脂組成物。

【請求項 2】

該無機化合物粒子 (C) が、0.01～0.5 重量部であることを特徴とする請求項 1 記載の芳香族ポリカーボネート系樹脂組成物。 10

【請求項 3】

該針状無機化合物粒子が、ガラス繊維、炭素繊維、アルミナ繊維、ジルコニア繊維、窒化ホウ素繊維、炭化珪素繊維から選ばれる 1 種または 2 種以上であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の芳香族ポリカーボネート系樹脂組成物。

【請求項 4】

該板状無機化合物粒子が、タルク、マイカ、クレー、ガラスフレーク、カオリンから選ばれる 1 種または 2 種以上であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の芳香族ポリカーボネート系樹脂組成物。

【請求項 5】

該分岐構造含有無機化合物粒子が、酸化珪素、酸化チタン、酸化アルミニウム、カーボンブラックから選ばれる 1 種または 2 種以上であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の芳香族ポリカーボネート系樹脂組成物。 20

【請求項 6】

該酸化珪素が湿式法で製造された非晶質酸化珪素及び／または乾式法で製造された非晶質ヒュームドシリカであることを特徴とする請求項 5 に記載の芳香族ポリカーボネート系樹脂組成物。

【請求項 7】

該無機化合物粒子 (C) が、珪素含有化合物で表面修飾された無機化合物粒子であることを特徴とする請求項 1～6 記載の芳香族ポリカーボネート系樹脂組成物。 30

【請求項 8】

該珪素含有化合物が、クロロシラン、アルコキシシラン、ヒドロシラン、シリルアミン、シランカップリング剤、ポリオルガノシロキサンからなる群から選ばれる 1 種または 2 種以上の珪素含有化合物であることを特徴とする請求項 7 に記載の芳香族ポリカーボネート系樹脂組成物。

【請求項 9】

該無機化合物粒子 (C) が、粒子径 10～200 nm の範囲に 70% 以上存在することを特徴とする請求項 1～8 に記載の芳香族ポリカーボネート系樹脂組成物。

【請求項 10】

該芳香族ポリカーボネート (A) が、重量平均分子量 15,000～30,000 の芳香族ポリカーボネートであることを特徴とする請求項 1～9 に記載の芳香族ポリカーボネート系樹脂組成物。 40

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、臭素系難燃剤やリン系難燃剤を用いることなく、芳香族ポリカーボネートが有する機械的物性を維持しつつ、難燃性、とりわけ燃焼物の耐ドリップ性が優れた芳香族ポリカーボネート系樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

難燃性の芳香族ポリカーボネート系樹脂組成物は、コンピューター、ノートブック型パソコン、複写機、プリンター、携帯機器等の各種のOA機器や家電機器の部材用の成形材料として広く使用されている。

近年、コストダウンや軽量化のために、芳香族ポリカーボネート系樹脂組成物を使用する各種の製品においてその製品肉厚は薄肉化の傾向にあり、さらに、環境に対する配慮の観点から、臭素系難燃剤やリン系難燃剤を使用せずに薄肉の成形体においても優れた難燃性を発現する芳香族ポリカーボネート系樹脂組成物が強く求められている。

【0003】

このような要求に対して、近年、芳香族ポリカーボネート系樹脂組成物にシリコン系化合物や無機系化合物を添加することにより難燃性を向上させる試みがなされている。例えば、シリカとポリオルガノシロキサンからなる平均粒子径1～1,000 μm のシリコンポリマーパウダーを含んだ樹脂組成物（特開平8-113712号公報（米国特許5,391,594号公報に対応））、熱可塑性樹脂にシリコン及び無機物との混合物が添加された難燃性樹脂組成物（特開平11-140329号公報）、等が開示されている。

【0004】

また、芳香族ポリカーボネートに有機スルホン酸アルカリ金属塩等の金属塩を添加して難燃性を付与する技術についても、その改良技術が多く報告されており、最近の例では芳香族ポリカーボネートに有機シロキサン化合物とフッ素含有化合物ならびに有機アルカリ金属塩を含む組成物（特開2001-270983号公報）、芳香族ポリカーボネートにコアシェルタイプグラフトゴムとフッ素含有化合物ならびに有機アルカリ金属塩を含む組成物（特開2001-40202号公報）、等がある。

【0005】

また、芳香族ポリカーボネート系樹脂組成物にナノメートルオーダーサイズの無機系化合物微粒子を添加して難燃性を改良する試みもなされおり、例えば、米国特許5,274,017号公報、特開2001-152030号公報、WO00/50511号公報では、熱可塑性樹脂にナノメートルオーダーサイズの無機化合物を配合する技術が開示されている。

しかしながら、上記公報に例示される従来技術組成物では、薄肉の成形体である場合において燃焼物のドリップが発生しやすくなる傾向がある。また、薄肉の成形体を得るためには、成形加工上、溶融樹脂の流動性を向上させるために高い成形加工温度を必要とする場合があるが、成形加工温度を上げて成形を行うことにより、燃焼物のドリップが更に発生しやすくなるという問題があった。

また、芳香族ポリカーボネートに無機化合物を配合すると、芳香族ポリカーボネートが本来有する、耐衝撃性や伸び特性等の機械的特性が損なわれるという問題があった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

上記状況を鑑み、本発明の課題は、臭素系難燃剤やリン系難燃剤を用いることなく、芳香族ポリカーボネートが有する機械的物性を維持しつつ、難燃性、とりわけ燃焼物の耐ドリップ性が優れた芳香族ポリカーボネート系樹脂組成物を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は上記課題を解決するために、芳香族ポリカーボネートに対し、芳香族ポリカーボネートが本来有する機械的特性を維持できる微量レベルの無機化合物を配合し、かかる無機化合物粒子の粒子形状が芳香族ポリカーボネート樹脂組成物の難燃性に与える影響について鋭意検討した。

その結果、針状無機化合物粒子、板状無機化合物粒子、分岐構造含有無機化合物粒子のいずれかであることを特徴とする無機化合物粒子を、アルカリ金属塩およびアルカリ土類金属塩から選ばれる少なくとも1種の金属塩を組み合わせる芳香族ポリカーボネートに配合することにより、従来組成物に比べて燃焼物のドリップ防止効果が格段に改良されるという驚くべき効果を見出し、本発明に至った。

【0008】

すなわち本発明は、下記〔1〕～〔12〕である。

〔1〕芳香族ポリカーボネート（A）100重量部、芳香族ポリカーボネートを除く熱可塑性樹脂（B）0～40重量部、無機化合物粒子（C）0.01～1重量部、アルカリ金属塩およびアルカリ土類金属塩から選ばれる少なくとも1種の金属塩（D）0.0001～1重量部、フルオロポリマー（E）0.01～1重量部を含み、該無機化合物粒子（C）が、針状無機化合物粒子、板状無機化合物粒子、分岐構造含有無機化合物粒子のいずれかであることを特徴とする難燃性の芳香族ポリカーボネート系樹脂組成物。

【0009】

〔2〕該無機化合物粒子（C）0.01～0.5重量部であることを特徴とする前記〔1〕記載の芳香族ポリカーボネート系樹脂組成物。

〔3〕該針状無機化合物粒子が、ガラス繊維、炭素繊維、アルミナ繊維、ジルコニア繊維、窒化ホウ素繊維、炭化珪素繊維から選ばれる1種または2種以上であることを特徴とする前記〔1〕または〔2〕に記載の芳香族ポリカーボネート系樹脂組成物。

〔4〕該板状無機化合物粒子が、タルク、マイカ、クレー、ガラスフレーク、カオリンから選ばれる1種または2種以上であることを特徴とする前記〔1〕または〔2〕に記載の芳香族ポリカーボネート系樹脂組成物。

【0010】

〔5〕該分岐構造含有無機化合物粒子が、酸化珪素、酸化チタン、酸化アルミニウム、カーボンブラックから選ばれる1種または2種以上であることを特徴とする前記〔1〕または〔2〕に記載の芳香族ポリカーボネート系樹脂組成物。

〔6〕該酸化珪素が湿式法で製造された非晶質酸化珪素及び／または乾式法で製造された非晶質ヒュームドシリカであることを特徴とする前記〔5〕に記載の芳香族ポリカーボネート系樹脂組成物。

〔7〕該無機化合物粒子（C）が、珪素含有化合物で表面修飾された無機化合物粒子であることを特徴とする前記〔1〕～〔6〕記載の芳香族ポリカーボネート系樹脂組成物。

【0011】

〔8〕該珪素含有化合物が、クロロシラン、アルコキシシラン、ヒドロシラン、シリルアミン、シランカップリング剤、ポリオルガノシロキサンからなる群から選ばれる1種または2種以上の珪素含有化合物であることを特徴とする前記〔7〕に記載の芳香族ポリカーボネート系樹脂組成物。

〔9〕該無機化合物粒子（C）が、粒子径10～200nmの範囲に70%以上存在することを特徴とする前記〔1〕～〔8〕に記載の芳香族ポリカーボネート系樹脂組成物。

〔10〕該芳香族ポリカーボネート（A）が、重量平均分子量15,000～30,000の芳香族ポリカーボネートであることを特徴とする前記〔1〕～〔9〕に記載の芳香族ポリカーボネート系樹脂組成物。

【0012】

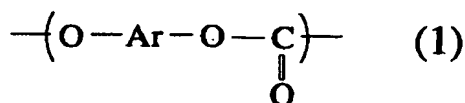
【発明の実施の形態】

本発明について、以下具体的に説明する。

本発明の成分（A）として使用することができる芳香族ポリカーボネートは、下記式（1）で表される繰り返し単位からなる主鎖を有する。

【0013】

【化1】



【0014】

【化2】



10

【化 3】



30

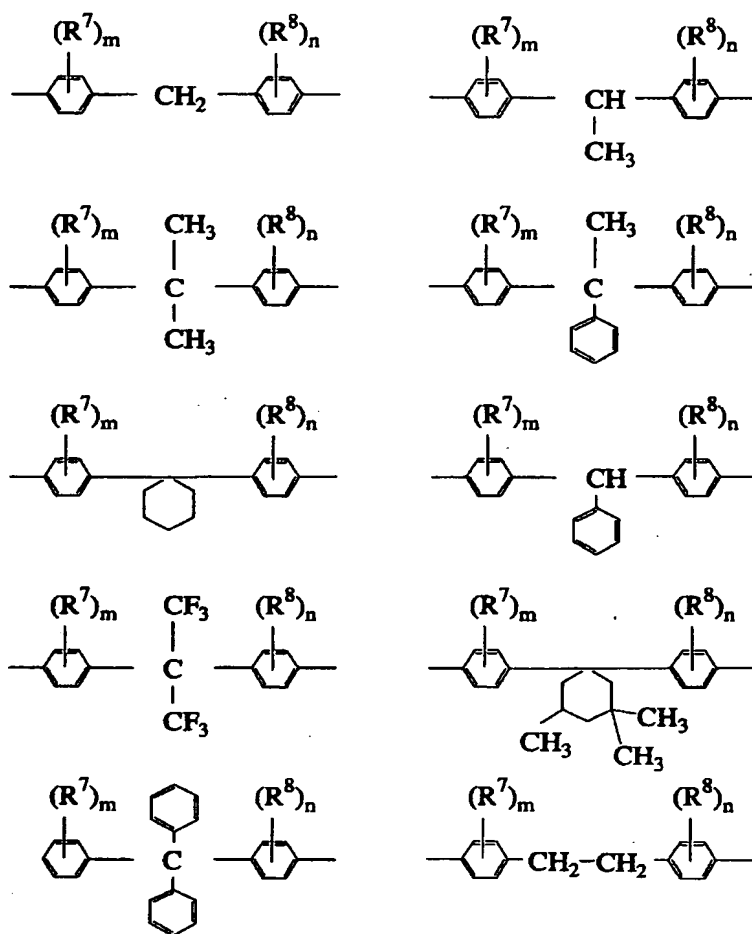
○

【化 4】

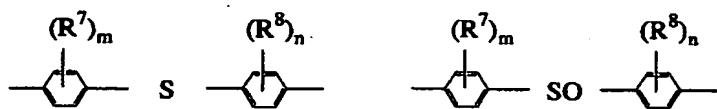


40

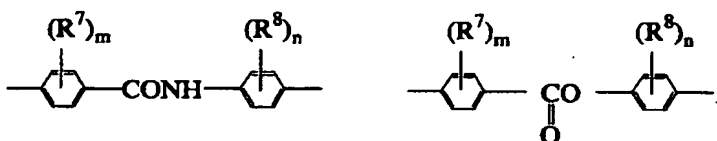
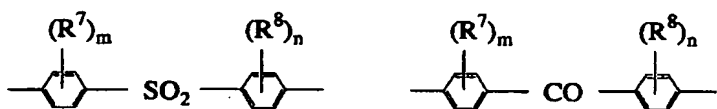
【化 5】



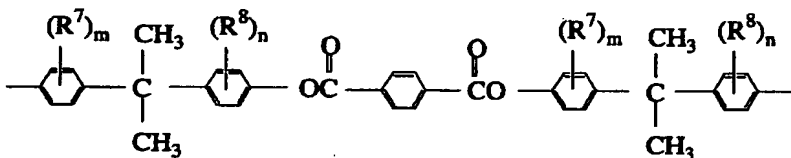
[0 0 2 2]
[1 1 6]



10



20



30

【0023】

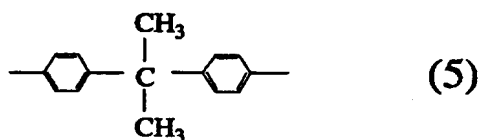
(式中、 R^7 及び R^8 は、それぞれ独立に、水素、ハロゲン、炭素数1～10アルキル基、炭素数1～10アルコキシ基、炭素数5～10シクロアルキル基または炭素数6～30アリール基である。 m 及び n は1～4の整数で、 m が2～4の場合には各 R^7 はそれぞれ同一でも異なるものであってもよいし、 n が2～4の場合は各 R^8 はそれぞれ同一でも異なるものであってもよい。)

中でも、下記式(5)で表されるものが好ましい一例である。

【0024】

【化7】

40



【0025】

特に、上記式(5)で表されるものをArとする繰り返しユニットを85モル%以上(芳香族ポリカーボネート中の全モノマー単位を基準として)含む芳香族ポリカーボネートが

50

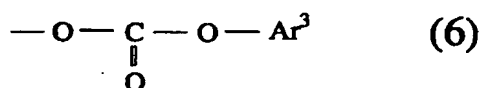
特に好ましい。

また、本発明に用いることができる芳香族ポリカーボネートは、三価以上の芳香族基を分岐点とする分岐構造を有していても良い。

ポリマー末端の分子構造は特に限定されないが、フェノール基、アリールカーボネート基、アルキルカーボネート基から選ばれた1種以上の末端基を結合することができる。アリールカーボネート末端基は、下記式(6)で表される。

【0026】

【化8】



10

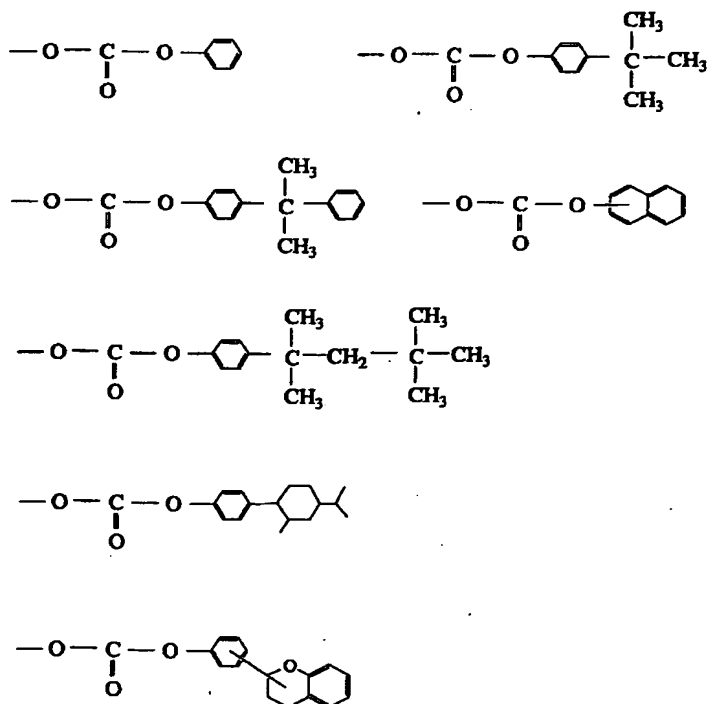
【0027】

(式中、 Ar^3 は一価の炭素数6～30芳香族基であり、芳香環は置換されていても良い。)

アリールカーボネート末端基の具体例としては、例えば、下記式で表されるものが挙げられる。

【0028】

【化9】



30

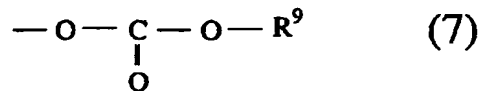
40

【0029】

アルキルカーボネート末端基は下記式(7)で表される。

【0030】

【化10】



【0031】

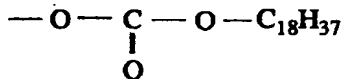
(式中、R⁹ は炭素数1～20の直鎖もしくは分岐アルキル基を表す。)

アルキルカーボネート末端基の具体例としては、例えば下記式で表されるものが挙げられる。

【0032】

10

【化11】



20

【0033】

これらの中で、フェノール基、フェニルカーボネート基、p-tert-ブチルフェニルカーボネート基、p-クミルフェニルカーボネート等が好ましく用いられる。

本発明において、フェノール基末端と他の末端との比率は、特に限定されないが、優れた難燃性と耐衝撃性と熱安定性をバランスよく発現させるという観点からは、フェノール基末端の比率が全末端基数の5～70%の範囲であることが好ましく、10～50%の範囲にあることが更に好ましい。

【0034】

30

フェノール基末端量の測定方法は、一般にNMRを用いて測定する方法(NMR法)や、チタンを用いて測定する方法(チタン法)や、UVもしくはIRを用いて測定する方法(UV法もしくはIR法)で求めることができるが、本発明においては、NMR法で求めた。

本発明で用いられる芳香族ポリカーボネート(A)の重量平均分子量(M_w)は、通常、5,000～500,000であり、好ましくは10,000～100,000であり、より好ましくは13,000～50,000、特に好ましくは15,000～30,000である。

【0035】

また、本発明で使用される芳香族ポリカーボネート(A)は、分子量が異なる2種以上の芳香族ポリカーボネートを組み合わせて使用することも好ましい実施態様である。例えば、M_wが通常14,000～16,000の範囲にある光学ディスク用材料の芳香族ポリカーボネートと、M_wが通常20,000～50,000の範囲にある射出成形用あるいは押出し成形用の芳香族ポリカーボネートを組み合わせて使用することもできる。

【0036】

本発明において、芳香族ポリカーボネートの重量平均分子量(M_w)の測定は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC)を用いて行い、測定条件は以下の通りである。すなわち、テトラヒドロフランを溶媒とし、ポリスチレンゲルを使用し、標準単分散ポリスチレンの構成曲線から下式による換算分子量校正曲線を用いて求められる。

$$M_{p.c.} = 0.3591 M_{p.s.}^{1.0388}$$

50

($M_{p.c}$ は芳香族ポリカーボネートの分子量、 $M_{p.s}$ はポリスチレンの分子量)

【0037】

本発明で用いられる芳香族ポリカーボネートは、公知の方法で製造したものを使用することができる。具体的には、芳香族ジヒドロキシ化合物とカーボネート前駆体と反応せしめる公知の方法、例えば、芳香族ジヒドロキシ化合物とカーボネート前駆体（例えばホスゲン）を水酸化ナトリウム水溶液及び塩化メチレン溶媒の存在下に反応させる界面重合法（例えばホスゲン法）、芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステル（例えばジフェニルカーボネート）などを反応させるエステル交換法（溶融法）、ホスゲン法または溶融法で得られた結晶化カーボネートプレポリマーを固相重合する方法（特開平1-158033（米国特許第4,948,871号に対応）、特開平1-271426、特開平3-68627（米国特許第5,204,377号に対応））等の方法により製造されたものを用いることができる。

【0038】

好ましい芳香族ポリカーボネートとしては、2価フェノール（芳香族ジヒドロキシ化合物）と炭酸ジエステルとからエステル交換法にて製造された実質的に塩素原子を含まない芳香族ポリカーボネートをあげることができる。

また、芳香族ポリカーボネートのフェノール基末端量は、ホスゲン法においては例えば米国特許4,736,013号公報等に記載の方法により、一方、溶融法や固相重合法のようなエステル交換法では、芳香族ジヒドロキシ化合物とジフェニルカーボネートのモル比調整や、特公平7-98862号公報記載の方法等で調整することが可能である。

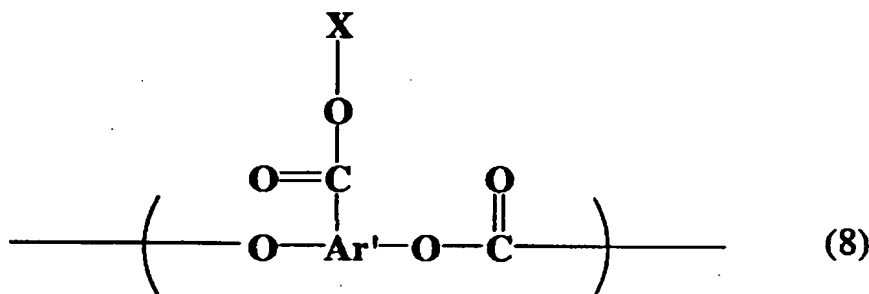
【0039】

また、本発明では、芳香族ポリカーボネート（A）が、主鎖に分岐構造を有する芳香族ポリカーボネートであることが、成形加工性を向上させる上で好ましい。このような分岐構造を有する芳香族ポリカーボネートを得る方法として、三価以上の多価ヒドロキシ化合物を共重合成分として添加して製造する方法、例えば、米国特許4,677,162号公報、同4,562,242号公報、ドイツ国特許3,149,812号公報等々に示されている方法もあるが、本発明で用いることができる特に好ましい分岐構造を有する芳香族ポリカーボネートは、米国特許5,932,683号公報に記載された方法で製造することができる。

特に本発明では、下記式（8）、

【0040】

【化12】



【0041】

（式中、 Ar' は3価の炭素数5～200の芳香族基を表し、Xは式（1）で表される繰り返し単位を含む。）

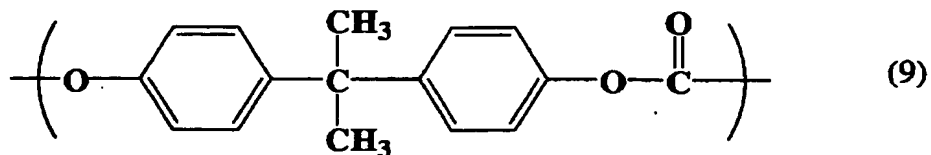
に示す分岐構造に相当する単位（以下、「分岐構造」と称す。）が、好ましくは0.01～0.5モル%の範囲、より好ましくは0.03～0.3モル%の範囲で含む芳香族ポリ

カーボネートを好ましく使用することができる。

本発明で使用する芳香族ポリカーボネートとして、好ましい例は、その主鎖構造は下記式(9)であり、

【0042】

【化13】



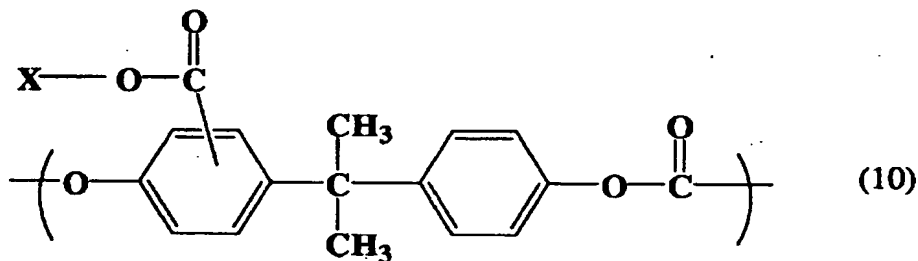
10

【0043】

下記式(10)で表される分岐構造を、好ましくは0.01~0.5モル%の範囲、より好ましくは0.03~0.3モル%の範囲で含む芳香族ポリカーボネートである。

【0044】

【化14】



20

【0045】

(式中、Xは式(9)で表される繰り返し構造単位を含む。)

【0046】

本発明の芳香族ポリカーボネート系樹脂組成物では、樹脂組成物の溶融流動性、あるいは耐衝撃性等の機械的特性をさらに改良する目的で、芳香族ポリカーボネートを除くその他の熱可塑性樹脂(B)を0~40重量部使用することが可能である。

該成分(B)としては、例えば、ポリスチレン系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリフェニレンスルフィド系樹脂、ポリメタクリレート系樹脂、ゴム変性重合体、等から選ばれる1種もしくは2種以上を組み合わせ使用することができる。

【0047】

上記成分(B)の中で、本発明において好ましく使用することができるものとして、ポリスチレン系樹脂、および/またはゴム変性重合体を挙げることができ、特に好ましいのはゴム変性重合体である。

該ポリスチレン系樹脂とは、芳香族ビニル化合物を重合させて得られる樹脂、あるいは芳香族ビニル化合物を主成分とし、これに共重合可能な芳香族ビニル化合物以外のビニル化合物を共重合させた共重合体であり、アクリロニトリル・スチレン共重合樹脂(AS)やポリスチレン樹脂(PS)、等を好ましく使用することができる。本発明では、該ポリスチレン系樹脂を1種あるいは2種以上を組み合わせ使用することができ、この場合、該ポリスチレン系樹脂の好ましい重量平均分子量は40,000~200,000、より好ましくは80,000~150,000、更に好ましくは、90,000~130,000

30

40

50

0である。

【0048】

また、上記ゴム変性重合体とは、ゴム質重合体、および、1種または2種以上のビニル化合物を成分に含むゴム変性重合体全般を表す。

上記ゴム変性重合体のゴム質重合体としては、ガラス転移温度が0℃以下のものであれば用いることができる。具体的には、ポリブタジエン、スチレン・ブタジエン共重合ゴム、ブタジエン・アクリル酸ブチル共重合ゴム、アクリロニトリル・ブタジエン共重合ゴム等のジエン系ゴム、ポリアクリル酸ブチル等のアクリル系ゴム、シリコン・アクリル複合ゴム、ポリイソプレン、ポリクロロプレン、エチレン・プロピレンゴム、エチレン・プロピレン・ジエン三元共重合ゴム、スチレン・ブタジエンブロック共重合ゴム、スチレン・イソプレンブロック共重合ゴム等のブロック共重合体、およびそれらの水素添加物等を使用することができる。これらの重合体の中で、好ましくは、ポリブタジエン、スチレン・ブタジエン共重合ゴム、アクリロニトリル・ブタジエン共重合ゴム、ポリアクリル酸ブチル等が挙げられる。

ゴム変性重合体中のゴム質重合体の割合は1～95重量%の範囲で用いられるが、必要とする機械的強度、剛性、成形加工性に応じて決められる。好ましくは、10～85重量%であり、より好ましくは30～70重量%である。

【0049】

ゴム変性重合体中使用されるビニル化合物としては、スチレン、 α -メチルスチレン、パラメチルスチレン等の芳香族ビニル化合物、メチルメタクリレート、メチルアクリレート、ブチルアクリレート、エチルアクリレートなどのアルキル(メタ)アクリレート類、アクリル酸、メタクリル酸などの(メタ)アクリル酸類、アクリロニトリル、メタアクリロニトリル等のシアン化ビニル単量体、無水マレイン酸等の α 、 β -不飽和カルボン酸、N-フェニルマレイミド、N-メチルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド等のマレイミド系単量体、グリシジルメタクリレート等のグリシジル基含有単量体があげられるが、好ましくは、芳香族ビニル化合物、アルキル(メタ)アクリレート類、シアン化ビニル単量体、マレイミド系単量体であり、さらに好ましくは、スチレン、アクリロニトリル、N-フェニルマレイミド、ブチルアクリレートである。これらのビニル化合物は単独あるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。好ましくは、芳香族ビニル化合物と芳香族以外のビニル化合物の組み合わせである。この場合、芳香族ビニル化合物と芳香族以外のビニル化合物は任意の割合で用いられるが、芳香族以外のビニル化合物の好ましい割合は、全ビニル化合物の合計量に対して、5～80重量%の範囲である。

【0050】

また、ゴム変性共重合体の製造方法は特に限定されず、バルク重合、溶液重合、懸濁重合、乳化重合など通常公知の製造方法を挙げることができる。

中でも、バルク重合、あるいは溶液重合により製造されたゴム変性共重合体は、乳化剤を使用せずにゴム変性共重合体を得ることが出来るために、乳化剤に由来する脂肪酸あるいは脂肪酸金属塩をゴム変性樹脂中に実質的に含まないので、芳香族ポリカーボネートに与える悪影響が少なく、ゴム変性共重合体として特に好適に使用できる。

【0051】

本発明で好ましく使用できる成分(B)としてのゴム変性重合体の好ましい例として、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合体(ABS)、メチルメタクリレート・ブタジエン・スチレン共重合体(MBS)、メチルメタクリレート・ブタジエン共重合体(MB)、メチルメタクリレート・ブチルアクリレート共重合体(MBA)、メチルメタクリレート・ブチルアクリレート・スチレン共重合体(MBAS)、アクリロニトリル・ブチルアクリレート・スチレン共重合体(AAS)、ハイインパクトポリスチレン(HIPS)、等を例示することができる。

【0052】

上記ゴム変性重合体において、市販されている好ましい例として、三菱レーヨン(株)より製造されている「メタブレンC-223A」、「メタブレンC-323A」、「メタブ

レン S-2001」、鐘淵化学工業（株）より製造されている「カネエース M-511」、「カネエース B-564」、「カネエース B56」、「カネエース M521」、「カネエース B521」、「カネエース FM」、「カネエース FT80」、呉羽化学工業（株）より製造されている「クレハパラロイド BTA751」、「クレハパラロイド EXL2602」、「クレハパラロイド EXL2315」、ローム&ハース社より製造されている「KM-330」、台湾国台湾プラスチック社より製造されている「M-51」、等を挙げることができる。

【0053】

本発明において成分（B）を使用する場合、成分（B）の使用量は、芳香族ポリカーボネート（A）100重量部に対し、0～40重量部であり、好ましくは0.1～30重量部、さらに好ましくは0.5～15重量部である。 10

本発明における成分（C）は、針状無機化合物粒子、板状無機化合物粒子、分岐構造含有無機化合物粒子のいずれかである無機化合物粒子であり、これらの群から選ばれる1種または2種以上を組み合わせ使用することが可能である。

【0054】

尚、本発明において無機化合物粒子とは、樹脂組成物中で観察される個々の「独立した粒子」を対象とし、該「独立した粒子」が一次粒子である場合は一次粒子を、凝集粒子や集塊粒子である場合は該凝集粒子や該集塊粒子を一つの粒子とみなし、さらに、粒子形状も該「独立した粒子」に対して適用するものとする。本発明では、無機化合物粒子の粒子径は、透過型電子顕微鏡を用いて樹脂組成物の超薄切片を観察するか、あるいは走査型プロープ原子間力顕微鏡を用いて樹脂組成物の切出面を観察し、写真撮影を行い、観察写真から樹脂組成物中における100個以上の粒子に対して個々の粒子径を計測する。さらに粒子径分布を求める。各粒子の粒子径は、粒子の面積 S を求め、 S を用いて、 $(4S/\pi)^{0.5}$ を各粒子の粒子径とする。 20

【0055】

本発明で使用される成分（C）は、樹脂組成物中において、無機化合物粒子数の70%以上が粒子径10～200nmの範囲であることが、高度な難燃性能、耐衝撃性や引張特性等の機械的特性、及び、熱安定性のバランスに優れた芳香族ポリカーボネート系樹脂組成物を得る上で好ましく、より好ましくは75%以上、更に好ましくは80%以上である。前記「針状無機化合物粒子」とは、粒子の長軸（ l ）と短軸径（ d ）の比 l/d が、少なくとも10以上、好ましくは20以上、更に好ましくは30以上である無機化合物粒子であり、例えば、ガラス繊維、炭素繊維、アルミナ繊維、ジルコニア繊維、窒化ホウ素繊維、炭化珪素繊維、アルミナウイスカ、窒化珪素ウイスカ、炭化珪素ウイスカ、グラファイトウイスカ、石膏、白土、等を挙げることができる。上記の中で、ガラス繊維、炭素繊維、アルミナ繊維、ジルコニア繊維、窒化ホウ素繊維、炭化珪素繊維、が好ましく、特に好ましくは、ガラス繊維、炭素繊維である。 30

【0056】

該針状無機化合物粒子にかかわる短軸径（ d ）は、10～50,000nmで有ることが好ましく、より好ましくは50～20,000nm、更に好ましくは100～10,000nmである。 40

前記「板状無機化合物粒子」とは、平均粒子径を（ a ）、厚さを（ c ）とした場合に、 a/c 比が5～500、好ましくは10～300、更に好ましくは20～200である無機化合物粒子であり、例えば、タルク、マイカ、クレー、ガラスフレーク、カオリン、等を挙げることができる。上記の中で、タルク、マイカ、ガラスフレークが好ましく、特に好ましくは、タルク、ガラスフレークである。

【0057】

該板状無機化合物粒子にかかわる平均粒子径（ a ）は、10～10,000nmが好ましく、より好ましくは50～5,000nm、更に好ましくは100～1,000nmである。

前記「分岐構造含有無機化合物粒子」とは、無機化合物一次粒子が鎖状に結合してなる凝 50

集粒子、あるいは集塊粒子であって、且つ、該凝集粒子あるいは該集塊粒子が分岐構造を有する無機化合物粒子であり、分岐構造を有する粒子形状で有るものであれば制限されない。

【0058】

該分岐構造含有無機化合物粒子として、例えば、酸化珪素、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化亜鉛、酸化セリウム、酸化イットリウム、酸化ジルコニウム、酸化錫、酸化銅、酸化鉄、酸化マグネシウム、酸化マンガン、酸化ホルミウム、コバルトブルー、カーボンブラック、超微細型炭酸カルシウム、紺青、等において該分岐構造含有無機化合物粒子に該当するものを挙げることができるが、「分岐構造」の有無は無機化合物粒子の製造方法に依存するところが多く、気相法で製造された無機化合物粒子において得られやすい。

10

【0059】

上記の中で、分岐構造を有する酸化珪素、酸化チタン、酸化アルミニウムが好ましく、特に好ましくは、酸化珪素である。

本発明で好ましく使用される成分(C)は分岐構造含有無機化合物粒子であり、中でも、分岐構造含有酸化珪素が好ましい。

前記分岐構造含有酸化珪素は、湿式法と乾式法の2通りの方法により合成することができる。前者は、珪酸ソーダと鉍酸との反応により合成されるもの、アルコキシシランの加水分解によるもの等がある。後者には、ハロゲン化珪素の酸水素炎中での高温加水分解により合成されるもの、等がある。このような分岐構造含有酸化珪素は非晶質であることが本発明の成分(C)として好ましい。

20

【0060】

本発明で特に好ましく使用することができる分岐構造含有酸化珪素は、乾式法で製造される、一般に「ヒュームドシリカ」と称される、親水性または疎水性のヒュームドシリカである。このようなヒュームドシリカは、例えば特開2000-86227号公報に記載の方法により製造することができる。

更に、本発明で用いられる成分(C)は、その表面が珪素含有化合物で表面修飾されることが、樹脂組成物中で成分(C)を良好に分散させることが容易となり、さらに、成分(C)と樹脂との間の界面親和性が向上するために樹脂組成物の耐衝撃性や伸び特性等の機械的物性を一層高レベルに維持することができるので、特に好ましい。

30

【0061】

本発明でいう「表面修飾」とは、共有結合を介する表面修飾、及び／または、ファンデルワールス力や水素結合による表面修飾が含まれるが、好ましくは前者の共有結合を介する表面修飾である。

該珪素含有化合物は、クロロシラン、アルコキシシラン、ヒドロシラン、シリルアミン、シランカップリング剤、ポリオルガノシロキサンからなる群から選ばれる1種または2種以上の珪素含有化合物である。

【0062】

前記クロロシランとは、分子内に1~4個の塩素原子を含む珪素含有化合物を表し、例えば、炭素数1~12アルキルトリクロロシラン、メチルジクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、トリメチルクロロシラン、フェニルトリクロロシラン、ジフェニルクロロシラン、トリフロロプロピルトリクロロシラン、ヘプタデカフロロデシルトリクロロシラン、等を挙げることができ、中でも、ジメチルジクロロシラン、オクチルトリクロロシラン、トリメチルクロロシランが好ましい。

40

【0063】

前記アルコキシシランとは、分子内に1~4個のメトキシ基またはエトキシ基を含む珪素含有化合物を表し、例えば、テトラメトキシシラン、炭素数1~12アルキルトリメトキシシラン、ジメチルメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ヘキシルトリエトキシシラン、トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、ヘプタデカトリフルオロデシルトリ

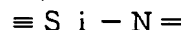
50

メトキシシラン、等を挙げることができ、中でも、メチルトリメトキシシラン、オクチルトリメトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシランが好ましい。

【0064】

前記ヒドロシランとは、分子内に1～4個のSi-H結合を含む珪素含有化合物を表し、例えば、炭素数1～12アルキルシラン、炭素数1～12ジアルキルシラン、炭素数1～12トリアルキルシラン、等を挙げることができ、中でも、オクチルシランが好ましい。

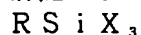
前記シリルアミンとは、分子内に下記一般式、



で表されるシリルアミン構造を含む珪素含有化合物を表し、例えば、ヘキサメチルジシラザン、ヘキサフェニルジシラザン、トリメチルシリルジメチルアミン、トリメチルシリルジエチルアミン、トリメチルシリルイミダゾール、等を挙げることができ、中でも、ヘキサメチルジシラザンが好ましい。

【0065】

前記シランカップリング剤とは、分子内に下記一般式、



(但し、Rは有機材料と結合することができる官能基、例えば、ビニル基、グリシド基、メタクリル基、アミノ基、メルカプト基、等を含む有機置換基である。一方、Xは無機材料と反応することがきる加水分解性基であり、例えば、塩素、炭素数1～4のアルコキシ基が挙げられる。)

で表される珪素含有化合物を表し、有機材料と無機材料の界面に介在して両者を結合させる機能を有する化合物である。該シランカップリング剤としては、例えば、ビニルトリクロシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、 β -(3, 4エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、N- β (アミノエチル) γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、

【0066】

N- β (アミノエチル) γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N- β (アミノエチル) γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、等を挙げることができ、中でも、 β -(3, 4エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシランが好ましい。

【0067】

前記ポリオルガノシロキサンとは、珪素含有化合物の重合体であり、オイル状、ゴム状、レジン状のポリオルガノシロキサンを挙げることができるが、中でも、粘度が25℃で2～1, 000 cStのシリコンオイルや変性シリコンオイルを好ましく使用することができる。

該シリコンオイルとして、ジメチルシリコンオイル、メチルフェニルシリコンオイル、メチルハイドロジェンシリコンオイルを例示することができ、ジメチルシリコンオイル、メチルフェニルシリコンオイルが特に好ましい。

【0068】

また、変性シリコンオイルとして、分子内にアミノ基、エポキシ基、カルボキシル基、水酸基、メタクリル基、メルカプト基、フェノール基、等からなる群より選ばれる1種または2種以上の反応性置換基を有する反応性シリコンオイルや、分子内にポリエーテル

基、メチルスチリル基、アルキル基、炭素数8～30の高級脂肪酸エステル基、炭素数1～30のアルコキシ基、炭素数8～30の高級脂肪酸基、フッ素原子、等からなる群より選ばれる1種または2種以上の非反応性置換基を有する非反応性シリコンオイルを例示することができ、水酸基含有シリコンオイル、エポキシ基含有シリコンオイル、ポリエーテル基含有変性シリコンオイルが特に好ましい。

【0069】

本発明において、成分(C)に関する表面処理方法は、例えば、特開平9-310027、同9-59533、同6-87609号公報に記載された方法で行うことができる。具体的には、ヘンシェルミキサー等の攪拌装置を備えた容器に、無機化合物粒子を入れ、攪拌しながら前記の各種珪素含有化合物を添加し、望ましくはガス状あるいは噴霧状で接触させて、均一に混合して高温で反応させることにより行うことができる。

【0070】

上記表面処理において、成分(C)における表面修飾する珪素含有化合物の量は、成分(C)全量に対して好ましくは0.01～20重量%、より好ましくは0.05～10重量%、さらに好ましくは0.1～3重量%である。

本発明で、特に好ましく使用することができる成分(C)は、珪素含有化合物で表面修飾されたヒュームドシリカである。

該ヒュームドシリカは、複数の球状の非晶質シリカ一次粒子が集合してなり、分岐構造を有する集塊粒子の形態をなす。該集塊粒子では、一次粒子同士の凝集は水素結合やファンデルワールス力に起因するため、該集塊粒子は樹脂との溶融混練過程で崩壊されるが、一次粒子まで崩壊することは稀であり、樹脂組成物において一次粒子が凝集してなる凝集粒子として観察される。該凝集粒子は一次粒子が集合してなり、且つ分岐構造が維持されている。また、該凝集粒子の樹脂組成物中における粒子径分布は比較的シャープである。

【0071】

また、該ヒュームドシリカの粒子表面は、3～4個/nm²のシラノール基が存在することにより、珪素含有化合物による表面修飾を粒子表面に対して効率よく行うことが可能である。珪素含有化合物で表面修飾されたヒュームドシリカは、樹脂組成物中での分散が容易であり、粒子径分布がシャープであるため、特に好ましい。

また、乾式法によって得られるヒュームドシリカは、一次粒子が多孔質構造でなく、緻密な球状粒子であるために、吸水性が低く、このために樹脂の加水分解等の悪影響を及ぼすことが少なく、特に溶融混練や成形の過程で樹脂に与える悪影響が極めて少ないので好ましい。

【0072】

該多孔質構造を判断する尺度として、窒素吸着法や水銀圧入法により測定される「細孔容積」があるが、本発明では、該細孔容積が0.3ml/g以下である非晶質シリカが特に好ましい。

また、シリカの吸水率としては、5%以下が好ましく、より好ましくは3%以下、特に好ましくは1%以下、最も好ましくは0.5%以下である。

本発明で好ましく使用できる成分(C)として、例えば、日本アエロジル(株)より入手可能な、「アエロジル200」、「アエロジルRX200」、「アエロジルRY200」、「アエロジルR805」、「アエロジルR202」、「アエロジルR974」、「二酸化チタンT805」、等を挙げることができる。

【0073】

成分(C)の配合量は、成分(A)100重量部に対して、0.01～1重量部であり、好ましくは0.05～0.8重量部、より好ましくは0.08～0.5重量部、更に好ましくは0.1～0.3重量部である。0.01重量部未満であると、燃焼物滴下が生じやすくなる傾向にあり、一方、1重量部を超えると芳香族ポリカーボネートが本来有する機械的特性が損なわれる傾向にある。

本発明における成分(D)とは、アルカリ金属塩およびアルカリ土類金属塩から選ばれる少なくとも1種の金属塩(D)であり、ポリカーボネート樹脂を難燃化するのに使用され

る各種の金属塩が挙げられるが、本発明では、特に有機スルホン酸の金属塩、および／または、硫酸エステルの金属塩が好ましく使用できる。また、これらは単独の使用だけでなく2種以上を混合して使用することも可能である。尚、本発明のアルカリ金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウムが挙げられ、アルカリ土類金属としては、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムが挙げられ、特に好ましくはリチウム、ナトリウム、カリウムである。

【0074】

本発明で好ましく使用することができる上記有機スルホン酸の金属塩としては、脂肪族スルホン酸アルカリ（土類）金属塩、芳香族スルホン酸アルカリ（土類）金属塩、等が挙げられる。尚、本明細書中で「アルカリ（土類）金属塩」の表記は、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩のいずれも含む意味で使用する。 10

脂肪族スルホン酸アルカリ（土類）金属塩としては、炭素数1～8のアルカンスルホン酸アルカリ（土類）金属塩、またはかかるアルカンスルホン酸アルカリ（土類）金属塩のアルキル基の一部がフッ素原子で置換したスルホン酸アルカリ（土類）金属塩、さらには炭素数1～8のパーフルオロアルカンスルホン酸アルカリ（土類）金属塩を好ましく使用することができ、特に好ましい具体例として、エタンスルホン酸ナトリウム塩、パーフルオロブタンスルホン酸カリウム塩、を例示することができる。

【0075】

また、芳香族スルホン酸アルカリ（土類）金属塩としては、芳香族スルホン酸として、モノマー状またはポリマー状の芳香族サルファイドのスルホン酸、芳香族カルボン酸および 20 エステルのスルホン酸、モノマー状またはポリマー状の芳香族エーテルのスルホン酸、芳香族スルホネートのスルホン酸、モノマー状またはポリマー状の芳香族スルホン酸、モノマー状またはポリマー状の芳香族スルホンスルホン酸、芳香族ケトンのスルホン酸、複素環式スルホン酸、芳香族スルホキサイドのスルホン酸、芳香族スルホン酸のメチレン型結合による縮合体、からなる群から選ばれる少なくとも1種を芳香族スルホン酸とする芳香族スルホン酸アルカリ（土類）金属塩を挙げることができる。

【0076】

上記、モノマー状またはポリマー状の芳香族サルファイドのスルホン酸アルカリ（土類）金属塩は、その好ましい例として、ジフェニルサルファイド-4, 4'-ジスルホン酸ジナトリウム、ジフェニルサルファイド-4, 4'-ジスルホン酸ジカリウムを挙げること 30 ができる。

また、上記芳香族カルボン酸およびエステルのスルホン酸アルカリ（土類）金属塩は、その好ましい例として、5-スルホイソフタル酸カリウム、5-スルホイソフタル酸ナトリウム、ポリエチレンテレフタル酸ポリスルホン酸ポリナトリウムを挙げることができる。

【0077】

また、上記モノマー状またはポリマー状の芳香族エーテルのスルホン酸アルカリ（土類）金属塩は、その好ましい例として、1-メトキシナフタレン-4-スルホン酸カルシウム、4-ドデシルフェニルエーテルジスルホン酸ジナトリウム、ポリ（2, 6-ジメチルフェニレンオキシド）ポリスルホン酸ポリナトリウム、ポリ（1, 3-フェニレンオキシド） 40 ポリスルホン酸ポリナトリウム、ポリ（1, 4-フェニレンオキシド）ポリスルホン酸ポリナトリウム、ポリ（2, 6-ジフェニルフェニレンオキシド）ポリスルホン酸ポリカリウム、ポリ（2-フルオロ-6-ブチルフェニレンオキシド）ポリスルホン酸リチウムを挙げることができる。

【0078】

また、上記芳香族スルホネートのスルホン酸アルカリ（土類）金属塩は、その好ましい例として、ベンゼンスルホネートのスルホン酸カリウムを挙げることができる。

また、上記モノマー状またはポリマー状の芳香族スルホン酸アルカリ（土類）金属塩は、その好ましい例として、ベンゼンスルホン酸ナトリウム、ベンゼンスルホン酸ストロンチウム、ベンゼンスルホン酸マグネシウム、p-ベンゼンジスルホン酸ジカリウム、ナフタレン-2, 6-ジスルホン酸ジカリウム、ビフェニル-3, 3'-ジスルホン酸カルシウ 50

ムを挙げることができる。

【0079】

また、上記モノマー状またはポリマー状の芳香族スルホンスルホン酸アルカリ（土類）金属塩は、その好ましい例として、ジフェニルスルホン-3-スルホン酸ナトリウム、ジフェニルスルホン-3-スルホン酸カリウム、ジフェニルスルホン-3, 3'-ジスルホン酸ジカリウム、ジフェニルスルホン-3, 4'-ジスルホン酸ジカリウムを挙げることができる。

上記芳香族ケトンのスルホン酸アルカリ（土類）金属塩は、その好ましい例として、 α , α , α -トリフルオロアセトフェノン-4-スルホン酸ナトリウム、ベンゾフェノン-3, 3'-ジスルホン酸ジカリウムを挙げることができる。

10

【0080】

上記複素環式スルホン酸アルカリ（土類）金属塩は、その好ましい例として、チオフェン-2, 5-ジスルホン酸ジナトリウム、チオフェン-2, 5-ジスルホン酸ジカリウム、チオフェン-2, 5-ジスルホン酸カルシウム、ベンゾチオフェンスルホン酸ナトリウムを挙げることができる。

上記芳香族スルホキサイドのスルホン酸アルカリ（土類）金属塩は、その好ましい例として、ジフェニルスルホキサイド-4-スルホン酸カリウムを挙げることができる。

上記芳香族スルホン酸アルカリ（土類）金属塩のメチレン型結合による縮合体は、その好ましい例として、ナフタレンスルホン酸ナトリウムのホルマリン縮合物、アントラセンスルホン酸ナトリウムのホルマリン縮合物を挙げることができる。

20

【0081】

一方、硫酸エステルアルカリ（土類）金属塩としては、本発明では一価および／または多価アルコール類の硫酸エステルアルカリ（土類）金属塩を好ましく使用することができる。かかる一価および／または多価アルコール類の硫酸エステルとしては、メチル硫酸エステル、エチル硫酸エステル、ラウリル硫酸エステル、ヘキサデシル硫酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルの硫酸エステル、ペンタエリスリトールのモノ、ジ、トリ、テトラ硫酸エステル、ラウリン酸モノグリセライドの硫酸エステル、パルミチン酸モノグリセライドの硫酸エステル、ステアリン酸モノグリセライドの硫酸エステルなどを挙げることができる。これらの硫酸エステルアルカリ（土類）金属塩として、特に好ましいものとして、ラウリル硫酸エステルアルカリ（土類）金属塩を挙げることができる。

30

【0082】

また、その他のアルカリ（土類）金属塩としては、芳香族スルホンアミドのアルカリ（土類）金属塩を挙げることができ、例えばサッカリン、N-(p-トリルスルホニル)-p-トルエンスルホイミド、N-(N'-ベンジルアミノカルボニル)スルファニルイミド、およびN-(フェニルカルボキシル)スルファニルイミドのアルカリ（土類）金属塩などが挙げられる。

上記に挙げた成分(D)の中で、より好ましいアルカリ（土類）金属塩として、芳香族スルホン酸のアルカリ（土類）金属塩およびパーフルオロアルカンスルホン酸のアルカリ（土類）金属塩を挙げることができる。

40

【0083】

本発明における成分(D)の使用量は成分(A) 100重量部に対して、0.0001~1重量部であり、好ましくは0.0005~0.5重量部、より好ましくは0.001~0.3重量部、特に好ましくは0.001~0.1重量部である。成分(D)が0.0001重量部未満であると薄肉成形体での難燃性が不十分となる傾向にあり、一方、1重量部を超えると樹脂組成物の熱安定性が低下する傾向にある。

本発明における成分(E)は、フルオロポリマーである。

本発明で好ましく使用される成分(E)は、フィブリル形成能力を有するフルオロポリマーであり、ファインパウダー状のフルオロポリマー、フルオロポリマーの水性ディスパージョン、粉体状のフルオロポリマー/アクリロニトリル・スチレン共重合体混合物、同じ

50

く粉体状のフルオロポリマー／ポリメチルメタクリレート混合物、等様々な形態のフルオロポリマーを使用することができる。

【0084】

本発明では、粉体状のフルオロポリマー／アクリロニトリル・スチレン共重合体混合物、または、粉体状のフルオロポリマー／ポリメチルメタクリレート混合物、を特に好ましく使用することができる。このような粉体状のフルオロポリマーと、ASやPMMA等の熱可塑性樹脂との混合物に関しては、特開平9-95583号公報、特開平11-49912号公報、特開2000-143966号公報、特開2000-297189号公報、等を参照することができ、本発明で好ましく使用できるものとして、GEスペシャリティケミカルズ社製「Blendex 449」、三菱レーヨン（株）製「メタブレンA-300 10 0」を例示することができる。

【0085】

本発明において、成分（E）の使用量は成分（A）合計100重量部に対して、0.01～1重量部であり、好ましくは0.03～0.8重量部、より好ましくは0.05～0.5重量部、更に好ましくは、0.08～0.3重量部である。成分（E）の使用量が0.01重量部未満であると薄肉の成形体において燃焼物滴下防止効果が不充分であり、一方、1重量部を超えると高温で成形した場合に、特に薄肉の成形体を成形する場合においてシルバーストリークが生じて成形体の外観不良が発生しやすい傾向にある。

【0086】

本発明の芳香族ポリカーボネート系樹脂組成物では、更に、着色剤、分散剤、可塑剤、熱安定剤、光安定剤、発泡剤、滑剤、香料、発煙抑制剤、粘着付与剤、等の各種の添加剤を含むことができる。 20

次に、本発明の芳香族ポリカーボネート系樹脂組成物の製造方法について説明する。

本発明の芳香族ポリカーボネート系樹脂組成物の製造は、成分（A）、（B）、（C）、（D）、（E）、およびその他の成分を、バンバリーミキサー、ニーダー、単軸押出機、二軸押出機、等の一般的な熔融混練装置を用いて熔融混練を行うことにより製造することができるが、成分（C）を組成物中で均一かつ微細に分散させ、本発明の組成物を連続的に製造するのに二軸押出機が特に適している。

【0087】

特に好ましい製造法は、押出方向の長さ（L）と押出機スクリュウ直径（D）の比、 L/D が5から100、好ましくは10～70、更に好ましくは20～50である二軸押出機を用いる方法である。 30

本発明の芳香族ポリカーボネート系樹脂組成物の製造方法は、例えば、原料となる各成分（A）、（B）、（C）、（D）、（E）、およびその他の成分を、予め各成分をタンブラーやリボンブレンダー等の予備混合装置を使用して混合した後に、押出機に供給して熔融混練することにより、樹脂組成物を得ることが可能である。

【0088】

別の製造例としては、原材料をペレット状の原材料成分と粉体状の原材料成分に分け、ペレット状成分からなる原材料混合物と、パウダー状成分からなる原材料混合物をそれぞれ別途に予備混合したものを調製し、それぞれの原料混合物を別々に押出機に供給して熔融混練する方法がある。 40

さらに別の製造例としては、それぞれの原料成分を独立して押出機に供給し、熔融混練を行う方法がある。

さらに別の製造例としては、成分（C）及び／または成分（D）を含むマスターバッチを予め二軸押出機等の熔融混練装置を用いて製造し、該マスターバッチを樹脂の成形加工時に配合して樹脂組成物を得る方法がある。

また、成分（E）は予め成分（A）～（D）と混合した後に押出機に供給することも可能であるが、成分（E）を押出機に独立に供給して熔融混練を行うことも可能である。

【0089】

熔融混練では、押出機は押出機のシリンダー設定温度を200～400℃、好ましくは2 50

20～350℃、更に好ましくは230～300℃とし、また、押出機スクリュウ回転数を50～700rpm、好ましくは80～500rpmとし、更に好ましくは、100～300rpmとし、さらに、押出機内の平均滞留時間を10～150秒、好ましくは20～100秒、更に好ましくは30～60秒として熔融混練を行い、熔融樹脂温度を好ましくは250～300℃の範囲とし、混練中に樹脂に過剰の発熱を与えないように配慮しながら熔融混練を行う。熔融混練された樹脂組成物は、押出機先端部に取り付けられたダイよりストランドとして押し出され、ペレタイズされて樹脂組成物のペレットが得られる。

【0090】

また本発明の樹脂組成物の製造において、熔融混練と同時に脱揮を行うことが好ましい。ここで、「脱揮」とは押出機に設けられたベント口を通じて、熔融混練工程で発生する揮発成分を、大気圧開放あるいは減圧により除去することを表す。

前記脱揮を減圧下で行う場合は、好ましくは0.01～400mmHg-G（ゲージ圧）、より好ましくは0.1～300mmHg-G、更に好ましくは1～150mmHg-Gで減圧脱揮が行われる。

【0091】

本発明の芳香族ポリカーボネート系樹脂組成物は、例えば、射出成形、ガスアシスト成形、押出成形、ブロー成形、圧縮成形、等により各種の多彩な製品に成形することができる。

本発明の芳香族ポリカーボネート系樹脂組成物を、射出成形により成形する場合は、シリンダー設定温度は、好ましくは230～400℃、より好ましくは250～350℃である。また、金型設定温度は、好ましくは10～130℃、より好ましくは30～120℃である。

【0092】

本発明の材料を用いた成形品の例としては、ノート型パソコン、コピー機、プリンター、パソコン用モニター、等のOA機器筐体、OA機器シャーシ、携帯電話筐体、等が挙げられる。

以下、実施例及び比較例により本発明を更に詳細に説明する。

実施例あるいは比較例においては、以下の成分（A）、（B）、（C）、（D）、（E）、及びその他の成分を用いて芳香族ポリカーボネート系樹脂組成物を製造した。

【0093】

1. 成分（A）：芳香族ポリカーボネート

（PC-1）

熔融エステル交換法で製造されたビスフェノールA系ポリカーボネート

Mw=19,500

フェノール性末端基比率=27%

分岐構造含有量=0.09モル%

フェノール性末端基比率はNMR法で測定した。

【0094】

分岐構造含有量は以下の方法で測定した。すなわち、芳香族ポリカーボネート55mgをテトラヒドロフラン2mlに溶解した後、5規定の水酸化カリウムメタノール溶液を0.5ml添加し、室温で2時間攪拌して完全に加水分解した。その後、濃塩酸0.3mlを加え、逆相液体クロマトグラフィーで測定した。逆相液体クロマトグラフィーは、UV検知器として991L型機（米国ウォーターズ社製）、Inertsil ODS-3カラム（ジューエルサイエンス社製）、溶解液としてメタノールと0.1%リン酸水溶液からなる混合溶解液を用い、カラム温度25℃、メタノール/0.1%リン酸水溶液比率を20/80からスタートし、100/0までグラジエントする条件下で測定し、検出は波長300nmのUV検出器を用いて行い、標準物質の吸光係数から定量した。標準物質としては、前記式（10）の構造単位を加水分解した構造に相当するヒドロキシ化合物を用いた。分岐構造含有量は、繰り返し単位式（9）のモル量に対する、式（10）の構造単位のモル%とした。

(PC-2)

ホスゲン法で製造されたビスフェノールA系ポリカーボネート

Mw=19,800

フェノール性末端基比率=5%

分岐構造含有量=検出されず。

【0095】

2. 成分(B): 芳香族ポリカーボネートを除くその他の熱可塑性樹脂

(AS)

アクリロニトリル単位27wt%、スチレン単位73wt%からなり、重量平均分子量(Mw)が130,000であるスチレン・アクリロニトリル樹脂(AS樹脂)

10

3. 成分(C): 無機化合物粒子

(無機化合物1)

乾式法で得られ、ジクロロジメチルシランで表面処理された分岐構造含有シリカ(日本アエロジル(株)製 商品名「アエロジルR974」)

(無機化合物2)

湿式法で得られた分岐構造含有シリカ(米国J. M. Huber社製 商品名「Huberpol 135」)

(無機化合物3)

日本タルク(株)製 商品名「ミクロエース SG-2000」

(無機化合物4)

日本電気硝子(株)製チョップドストランド 商品名「T-571」

20

【0096】

4. 成分(D): アルカリ金属塩およびアルカリ土類金属塩から選ばれる少なくとも1種の金属塩

(C, F, SO₃, K)

パーフルオロブタンスルホン酸カリウム(大日本インキ工業(株)製 商品名「メガファックF114」)

5. 成分(E): フルオロポリマー

(PTFE/AS)

ポリテトラフルオロエチレンとアクリロニトリル・スチレン共重合体の50/50(重量比)粉体状混合物(GEスペシャリティケミカルズ社製 商品名「Blendex 449J」)

30

【0097】

6. その他の成分

(I-1076)

オクタデシル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート(チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製ヒンダードフェノール系酸化防止剤 商品名「IRGANOX 1076」)

(P-168)

トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト(チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製ホスファイト系熱安定剤 商品名「IRGAFOS 168」)

40

【0098】

【実施例1~5】

芳香族ポリカーボネート系樹脂組成物を表1の実施例1~5に示す組成で製造した。

【0099】

【表1】

			実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
成分(A)	PC-1	[重量部]	100	100	0	0	100
	PC-2	[重量部]	0	0	100	100	0
成分(B)	AS	[重量部]	0	0	0	0	2
成分(C)	無機化合物 1	[重量部]	0.3	0	0	0	0.8
	無機化合物 2	[重量部]	0	0.5	0	0	0
	無機化合物 3	[重量部]	0	0	0.3	0	0
	無機化合物 4	[重量部]	0	0	0	0.5	0
成分(D)	C ₆ F ₉ SO ₃ K	[重量部]	0.03	0.05	0.1	0.1	0.1
成分(E)	PTFE/AS	[重量部]	0.8	0.4	0.8	0.6	0.6
その他 成分	I-1076	[重量部]	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
	P-168	[重量部]	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
平均粒子径		[nm]	95	135	980	41,000	105
粒径10-200nm範囲の分布割合		[%]	88	75	<10	<1	78
粒子形状		[-]	分岐状	分岐状	板状	針状	分岐状
UL94難燃性 (1.50mm厚)	280℃成形	[-]	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
	320℃成形	[-]	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
UL94難燃性 (1.20mm厚)	280℃成形	[-]	V-0	V-0	V-1	V-1	V-0
	320℃成形	[-]	V-0	V-0	V-1	V-1	V-1
アイゾット衝撃強度		[J/m]	640	610	620	550	610
破断伸び		[%]	95	73	110	55	74

10

20

【0100】

組成物の製造に当たり、溶融混練装置は2軸押出機（PCM-30、I/D=28、池貝鉄工（株）製）を使用して、シリンダー設定温度250℃、スクリュウ回転数150rpm、混練樹脂の吐出速度15kg/Hrとなる条件で溶融混練を行った。溶融混練中に、押出機ダイ部で熱電対により測定した溶融樹脂の温度は260～270℃であった。二軸押出機への原材料の投入は、全ての成分を予めタンブラーにより予備ブレンドを20分を行い、重量フィーダーを用いて押出機に投入した。また、押出機にはその後段部分にベント口を設け、該ベント口を介して100mmHg-G（ゲージ圧）で減圧脱揮を行った。溶融混練された樹脂組成物はダイよりストランドとして押出しを行い、ペレタイズを行うことにより、芳香族ポリカーボネート系樹脂組成物を製造した。

30

【0101】

上記方法で得た樹脂組成物のペレットを120℃で5時間乾燥した後、以下の各測定を実施した。

(1) 無機化合物粒子の平均粒子径および粒径分布測定

樹脂組成物の超薄切片を透過型電子顕微鏡で観察し、写真撮影を行い、観察写真から樹脂組成物中における100個の粒子に対して個々の粒子径を計測し、平均粒子径（単位：nm）及び粒子径10～200nmの範囲に存在する無機化合物粒子数の割合（単位：%）を求めた。

40

各粒子の粒子径は、粒子の面積Sを求め、Sを用いて、 $(4S/\pi)^{0.5}$ を各粒子の粒子径とした。

尚、表中、粒子形状の欄の記載は、「分岐状」とは分岐構造含有無機化合物粒子を、「板状」とは板状無機化合物粒子を、「針状」とは針状無機化合物粒子を、それぞれ表す。

【0102】

(2) 難燃性試験

燃焼試験用の短冊形状成形体（厚さ1.50mmおよび1.20mm）を射出成形機により、シリンダー温度280℃及び320℃で、金型温度90℃にて成形し、温度23℃、湿度50%の環境下に2日保持した後、UL94規格に準じて垂直燃焼試験を行いV-0

50

、V-1またはV-2に分類した。V-2は燃焼物のドリップ有りの分類である。なお、表中の記号NCは分類不能(non-classification)を意味する。(難燃性の程度：V-0>V-1>V-2>NC)

【0103】

(3) アイゾット衝撃強度測定

射出成形機(オートショット50D ファナック社製)により1/8インチ厚短冊状成形体を成形し、ASTM D256に準じてノッチ入りで測定した。(単位：J/m)

(4) 引っ張り伸び測定

ASTM D638に準じて、1/8インチ厚ダンベル型成形体を用いて、引っ張り速度5mm/minで破断伸びを測定した。(単位：%)

結果を表1に示す。

【0104】

【比較例1～6】

表2の比較例1～6に示す組成で実施例1～5と同様に樹脂組成物を製造し、各種評価を行った。

比較例5で使用した無機化合物5は球状の粒子形状を有するルチル型二酸化チタンであり、本発明の要件を欠く無機化合物粒子である。

比較例6で使用した無機化合物6は球状の粒子形状を有する硫酸バリウムであり、本発明の要件を欠く無機化合物粒子である。

【0105】

【表2】

			比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6
成分(A)	PC-1	[重量部]	100	100	100	100	100	100
成分(C)	無機化合物1	[重量部]	0	0.3	0.3	0	0	0
	無機化合物4	[重量部]	0	0	0	3	0	0
	無機化合物5*	[重量部]	0	0	0	0	0.3	0
	無機化合物6*	[重量部]	0	0	0	0	0	0.3
成分(D)	C ₄ F ₆ SO ₂ K	[重量部]	0.03	0	0.03	0.1	0.05	0.05
成分(E)	PTFE/AS	[重量部]	0.6	0.6	0	0.6	0.6	0.6
その他 成分	I-1076	[重量部]	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
	P-168	[重量部]	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
平均粒子径		[nm]	-	105	92	41,000	320	780
粒径10-200nm範囲の分布割合		[%]	-	85	83	<1	45	<10
粒子形状		[-]	-	分岐状	分岐状	針状	球状	球状
UL94難燃性 (1.50mm厚)	280℃成形	[-]	V-0	NC	V-2	V-0	V-0	V-0
	320℃成形	[-]	V-2	NC	V-2	V-0	V-2	V-2
UL94難燃性 (1.20mm厚)	280℃成形	[-]	V-2	NC	V-2	V-0	V-2	V-2
	320℃成形	[-]	V-2	NC	V-2	V-1	V-2	V-2
アイゾット衝撃強度		[J/m]	625	610	630	230	630	690
破断伸び		[%]	110	95	88	5	87	68

*無機化合物粒子5及び6は本発明の要件を欠く無機化合物粒子である。

表中、比較例1の「-」は未測定を示す。

【0106】

評価結果を表2に示す。

【0107】

【発明の効果】

本発明の芳香族ポリカーボネート系樹脂組成物は、臭素系難燃剤やリン系難燃剤を用いることなく、芳香族ポリカーボネートが有する機械的物性を維持しつつ、難燃性、とりわけ燃焼物の耐ドリップ性が優れた芳香族ポリカーボネート系樹脂組成物であり、工業的に極めて有用である。

フロントページの続き(51)Int.Cl.⁷

F I

テーマコード (参考)

C 0 8 L 27:12)

C 0 8 L 27:12

F ターム (参考) 4J002 BB002 BC032 BC062 BD032 BD123 BG052 BN062 BN122 BN142 BN152
BN162 BN172 BN212 CF002 CF144 CG011 CG021 CG031 CH072 CH074
CL002 CN012 DA016 DA036 DE076 DE096 DE106 DE116 DE136 DE146
DE236 DG056 DJ006 DJ016 DJ036 DJ046 DJ056 DK006 DL006 EV187
EV257 EV267 EV287 FA016 FA046 FA066 FB096 FB106 FB116 FB136
FB146 FB156 FB263 FB266 FD016 FD133 FD134 FD136 FD137